Ueber die Einwirkung

von

Tolyloxychlorphosphin

auf ein- und zweiwerthige Phenole

sowie über

aromatische Cyan- und Rhodan-Phosphine.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Hubert Glaubitz

aus Berlin.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1896.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Seiner theuren Mutter

und dem

Andenken seines unvergesslichen Vaters

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0230

Einleitung.

Die Geschichte der Phosphine mit Radicalen der aromatischen Reihe beginnt mit der Darstellung des Phenylphosphorchlorürs oder Phosphenylchlorides durch A. Michaelis[1]). Das Chlorür wurde durch Hindurchleiten der Dämpfe von Benzol und Phosphortrichlorid durch ein glühendes Rohr erhalten.

Die Homologen des Phenylphosphorchlorürs hat später ebenfalls A. Michaelis dargestellt und zwar entweder durch Einwirkung der Quecksilber-Verbindungen auf Phosphortrichlorid[2]) oder durch Erhitzen des betreffenden Kohlenwasserstoffes mit Phosphortrichlorid bei Gegenwart von sublimirtem Aluminiumchlorid[3]).

Der auf verschiedene Weise in organische Verbindungen eingeführte Rest des Phosphortrichlorids $-PCl_2$ wurde von A. Michaelis[4]) als Chlorphosphin bezeichnet. Tritt derselbe an Stelle von Wasserstoff, der an Kohlenstoff gebunden war, so entstehen die eigentlichen Chlorphosphine, wie:

$C_6H_5PCl_2$ das Phenylchlorphosphin,
$C_7H_7PCl_2$ das Tolylchlorphosphin.

---

[1]) Ann. d. Chem. 181, 280.
[2]) Ber. VIII. 922.
[3]) Michaelis u. Paneck, Ann. d. Chem. 212, 204.
[4]) Ann. d. Chem. 260, 1.

Wird der Rest $-PCl_2$ nicht durch Wasserstoff, sondern durch Sauerstoff an das Kohlenstoffatom gebunden, so werden diese Phosphine als O-Chlorphosphine bezeichnet.

Man unterscheidet ferner zwischen primären und secundären Chlorphosphinen oder Oxychlorphosphinen, je nachdem die Chlor-Atome durch Radicale ersetzt sind. Der Eintritt eines Radicals liefert das primäre O-Chlorphosphin oder O-Oxychlorphosphin. Der Ersatz zweier Chloratome durch zwei Radicale führt zum secundären O-Chlorphosphin oder secundären O-Oxychlorphosphin. Haben alle drei Chloratome Vertretung gefunden, so entstehen tertiäre O-Phosphine oder tertiäre O-Phosphinoxyde.

Die Phenolderivate des Phosphortrichlorids lassen sich demnach unterscheiden als:

$C_6H_5OPCl_2$ Phenol-O-Chlorphosphin
oder prim. O-Chlorphosphin,
$(C_6H_5O)_2PCl$ Diphenol-O-Chlorphosphin,
oder secund. O-Chlorphosphin,
$(C_6H_5O)_3P$ Triphenol-O-Phosphin
oder tertiäres O-Phosphin.

Entsprechend sind dann die Phenolderivate des Phosphoroxychlorids als Phenol-O-Oxychlorphosphine zu bezeichnen.

Das erste derartige Derivat des Phosphortrichlorids, ein Alkoholderivat, wurde 1854 von Railton erhalten, und von Williamson[1]) unter dem Namen „phosphorigsaures Aethyloxyd“ näher beschrieben.

Menschutkin[2]) erhielt 1866 durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf absoluten Aethylalkohol

[1]) Ann. d. Chem. 92, 348.
[2]) Ann. d. Chem. 139, 343.

das erste primäre O - Chlorphosphin $C_2H_5OPCl_2$, welches er Aethylphosphorigsäurechlorür oder Aethyloxyphosphorchlorür nannte.

Später, 1868, untersuchte Wichelhaus[1]) genau die Reactionsproducte von Phosphortrichlorid auf Aethylalkohol und isolirte so zum ersten Male ein secundäres O-Chlorphosphin:

$$(C_2H_5O)_2PCl.$$

Zimmermann studirte dann diese Derivate im Jahre 1875 und veröffentlichte seine Resultate in den Annalen d. Chemie 171, 1.

An das Studium der Alkoholderivate schloss sich nun jenes der Phenolabkömmlinge.

Die ersten Mittheilungen machten Williamson und Scrugham[2]) über das von ihnen dargestellte „phosphorsaure Phenyl $PO(OC_6H_5)_3$", welches nach A. Michaelis als tertiäres Phenol-O-Phosphinoxyd zu bezeichnen wäre. Analoge Kresolverbindungen beschrieben Engelhardt und Latschinoff[3]) sowie Wolkow[4]).

Erst A. Hölzer war es, welcher 1881[5]) die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phenol genauer untersuchte und somit die eigentlichen O-Chlorphosphine darstellte.

E. Noack[6]) beschäftigte sich dann 1883 in eingehendster Weise mit diesen Verbindungen. Die Schwierigkeiten, welche ihm durch die hohen Siedepunkte und die bei solchen hohen Temperaturen eintretende Zersetzung erwuchsen, beseitigten

---

[1]) Ann. d. Chem. Suppl.-Bd. 6, 257.
[2]) Ann. d. Chem. 92, 316.
[3]) Zeitschrift f. Chem. 1869, 621.
[4]) Zeitschrift für Chemie 1870, 322.
[5]) Inaugural-Dissertation, Tübingen, 1881.
[6]) Ann. d. Chem. 218, 85.

Anschütz und Emery 1887[1]) vollständig, indem sie die Substanzen der fractionirten Destillation in luftverdünntem Raume unterwarfen.

Ferner stellten sie ein Chlor-Additionsproduct von der Formel $C_6H_5OPCl_4$, in welchem der Phosphor fünfwerthig auftritt, durch directe Anlagerung von Chlor dar.

Die Phenol-O-Phosphinsäure und ihre Chlorderivate erhielt zuerst G. Jacobsen[2]); Rapp[3]) untersuchte die Nitroproducte dieser Säure.

Die Einwirkung von Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid auf Parakresol hat dann F. Hofmann[4]) genauer untersucht und die so erhaltenen O-Chlorphosphine und O-Oxychlorphosphine näher beschrieben.

Ph. Kunz studirte die O-Chlorphosphine des Phenols[5]) und Knauer die O-Chlorphosphine der zweiwerthigen Phenole.[6]) Von letzterem wurden die Di-O-Chlorphosphine $C_6H_4(OPCl_2)_2$ erhalten, von denen das des Resorcins flüssig, das des Hydrochinons und Brenzcatechins fest war. Sie sind in luftverdünntem Raume unzersetzt destillirbar.

In gleicher Weise wurden die entsprechenden O-Oxychlorphosphine dargestellt, von welchen die des Brenzcatechins und Hydrochinons fest waren und schön krystallisirten. Entsprechende Säuren wurden nicht erhalten. Mit der Darstellung des Phenylphosphorchlorürs und seiner Derivate durch A. Michaelis[7]) begann dann die Reaction der

---

[1]) Ann. d. Chem. 239, 309.
[2]) Ber. 8, 1521.
[3]) Ann. d. Chemie 224, 159.
[4]) Inaugural-Dissertation, Rostock, 1895.
[5]) Ber. 27, 2559.
[6]) Ber. 27, 2565.
[7]) Ann. d. Chemie 181, 265.

aromatischen Phosphine auf Phenol. Aus Phosphenyloxychlorid sowie Phosphenyltetrachlorid und Phenol entstanden gut krystallisirte Verbindungen: die O-Phosphinoxyde, welche als Phenolphosphenylsäure: $C_6H_5PO\begin{matrix}OC_6H_5\\OH\end{matrix}$ und Phosphenylsäurephenyläther: $C_6H_5PO(OC_6H_5)_2$ bezeichnet wurden.

Framm[1]) stellte das zugehörige O-Phosphin: $C_6H_5P(OC_6H_5)_2$ dar.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Michaelis untersuchte ich nun, wie sich das Oxychlorphosphin mit dem aromatischen Radical $-C_7H_7$, das Tolyloxychlorphosphin $C_7H_7POCl_2$, ein- und zweiatomigen Phenolen gegenüber verhalte. Im Folgenden sind die Darstellungsmethoden und das Verhalten dieser Derivate untersucht und beschrieben worden.

Bei der Einwirkung von Tolyloxychlorphosphin auf einwerthige Phenole wurde dargestellt: Das Diphenol-O-Tolylphosphinoxyd, das Monophenol-O-Tolyloxychlorphosphin, sowie die analogen Verbindungen mit Parakresol.

Diese Körper sind hochsiedende Verbindungen, welche sich mit Wasser leicht zersetzen und in Alkalien leicht löslich sind. Von der Phenol-O-Tolylphosphinsäure wurde das Silbersalz, sowie ein Amid, Piperidid und Hydrazid erhalten.

Während das Amid und Hydrazid schön krystallisirte Verbindungen sind, blieb das Piperidid ein dickes Oel.

Von den Einwirkungsproducten des Tolyloxychlorphosphins auf die zweiwerthigen Phenole sind

[1]) Inaugural-Dissertation, Rostock, 1895.

nur die mit Brenzcatechin erhaltenen näher untersucht, während die des Resorcins und Hydrochinons nicht zur genaueren Untersuchung einluden.

Versuche, welche durch Erhitzen eines neutralen tolylphosphinsauren Salzes mit dem entsprechenden Salz der Essigsäure beziehungsweise Ameisensäure

$$\text{z. B. } C_7H_7PO(ONa)_2 + CH_3COONa = Na_3PO_4 + C_7H_7 - CO - CH_3$$

ein Tolylketon und Tolylaldehyd ergeben sollten, führten zu keinem Ergebniss. Die hierbei erfolgten Spaltungen verliefen nicht in dem gewünschten Sinne.

Im Anschluss hieran versuchte ich im Tolylchlorphosphin sowie Phenylchlorphosphin die beiden Chloratome durch zwei Cyan- beziehungsweise Rhodan-Gruppen zu ersetzen.

Es gelang dieses vollkommen. Die entstandenen Verbindungen sind dicke, ölige Flüssigkeiten, von denen die Cyanverbindungen noch Chlor zu addiren vermögen, während die Rhodanverbindungen durch Chlor unter Abspaltung von Chlorschwefel zersetzt werden.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Tolyloxychlorphosphin auf einwerthige Phenole.

Bei der Einwirkung von Tolyloxychlorphosphin auf Phenol sind zwei Fälle möglich, indem einmal 1 Mol. Tolyloxychlorphosphin auf 2 Mol. Phenol einwirken kann:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot OH \\ C_6H_5 \cdot OH \end{matrix} + Cl_2OPC_7H_7 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot O \\ C_6H_5 \cdot O \end{matrix}\!\!>\!OPC_7H_7 + 2\,HCl,$$

das andere Mal sich 1 Mol. Tolyloxychlorphosphin mit 1 Mol. Phenol umsetzt.

$$C_6H_5 \cdot OH + Cl_2OPC_7H_7 = C_6H_5 \cdot OClOPC_7H_7 + HCl.$$

Nach der ersten Gleichung wird also ein neutraler Ester

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot O \\ C_6H_5 \cdot O \end{matrix}\!\!>\!OPC_7H_7$$

der Tolylphosphinsäure $C_7H_7PO\begin{matrix} OH \\ OH, \end{matrix}$ nach der zweiten Gleichung das Chlorid eines sauren Esters

$$C_6H_5 \cdot O - ClOPC_7H_7$$

dieser Säure entstehen.

Nach der Nomenclatur von A. Michaelis haben diese Ester die Bezeichnung:

Das Diphenol-O-Tolylphosphinoxyd oder tertiäres Phenol-O-Tolylphosphinoxyd, beziehungsweise das Monophenol-O-Tolyloxychlorphosphin.

Beide Verbindungen wurden erhalten. Ihre Darstellung gestaltete sich folgendermassen.

Ueber Einwirkung von 1 Mol. Tolyloxychlorphosphin auf 2 Mol. Phenol.

Das hierzu benutzte Tolyloxychlorphosphin wurde nach den Angaben von Michaelis und Paneck[1]) mit einigen Abänderungen hergestellt.

175 g Toluol,
200 g Phosphortrichlorid und
30 g Chloraluminium

wurden in einen vollständig trockenen Rundkolben gegeben und mit kleiner Flamme auf dem Sandbade an einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Rückflusskühler ungefähr 36 — 40 Stunden erhitzt. Die anfänglich starke Salzsäuregasentwickelung hatte dann nachgelassen, und die Flüssigkeit sich in zwei Schichten gesondert, von denen die untere roth gefärbt war. Nach dem Erkalten fügte man zu dem Kolbeninhalt annähernd das gleiche Volumen niedrig siedenden (bei 50° — 60° C.) Petroleumäthers hinzu. Hierauf brachte man die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter und liess sie darin bis zur völligen Klärung stehen, entfernte das ausgeschiedene harzige Oel und destillirte alles, was unter 120° C. überging, ab.

Den Rückstand mischte man nochmals mit Petroläther und liess wieder im Scheidetrichter

[1]) Ann. d. Chem. 212, 204.

stehen, bis die Flüssigkeit ganz klar geworden war. Der Bodensatz wurde abermals sorgfältig entfernt und die grösste Menge des Petroläthers, Phosphortrichlorids und Toluols bis 130° C. abdestillirt, der Rückstand endlich der fractionirten Destillation unterworfen. Das Tolylchlorphosphin ging bei 240°—250° C. als eine leicht gefärbte Flüssigkeit über.

Dieses Tolylchlorphosphin wurde nun durch Einleiten von Chlorgas in das feste Tolyltetrachlorphosphin verwandelt und das endlich durch Umsetzung mit Schwefeldioxyd in das Tolyloxychlorphosphin übergeführt.

Die berechneten Mengen von Tolyloxychlorphosphin und frisch destillirtem Phenol wurden, um Verluste zu vermeiden, direct in ein völlig trockenes Fractionskölbchen gebracht. Das Kölbchen wurde so aufgestellt, dass sein Ausflussrohr etwas nach oben gerichtet war. Bei gewöhnlicher Temperatur fand keine Reaction statt, erst beim Erwärmen eine mässige Salzsäuregasentwickelung. Es ist zweckmässig, das Gemisch nicht über 120° bis 130° C. zu erhitzen. In ungefähr einer halben Stunde hatte die Gasentwickelung aufgehört, die Reaction war also beendet.

In dem Kölbchen verblieb eine zähe, dunkelrothbraune Flüssigkeit, welche mehrere Male der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Anfangs war in luftverdünntem Raume destillirt worden, jedoch konnte davon abgesehen werden, da, wie die Versuche zeigten, die Flüssigkeit auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt siedete und überging.

Bei dem Rectificiren des Productes gingen theils bei 181° C. einige Tropfen Phenol, theils bei 270° etwas Tolyloxychlorphosphin über. Sodann trat ein lebhaftes Sieden ein und das Thermometer stieg

plötzlich über 360° C., bei welcher Temperatur eine farblose, zähe Flüssigkeit überdestillirte, welche nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Der im Kölbchen verbleibende Rest war sehr klein und hatte eine schwarzbraune Farbe angenommen. Die Reaction verlief immer nahezu quantitativ. Die übergegangene Flüssigkeit erwies sich nach nochmaliger Destillation als das Diphenol-O-Tolylphosphinoxyd:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \cdot O \\ C_6H_5 \cdot O \end{matrix}\right\rangle OPC_7H_7$$

Analysen:

I. 0,3171 g Substanz ergaben:
0,8132 g CO_2 und 0,1545 g H_2O.
II. 0,2168 g Substanz ergaben:
0,5577 g CO_2 und 0,1080 g H_2O.
III. 1,0703 g Substanz ergaben:
0,3569 g $Mg_2P_2O_7$.

Ber.: C 70,37 %. Gef.: C 69,93 %, 70,16 %.
„ H 5,25 %. „ H 5,43 %, 5,54 %.
„ P 9,57 %. „ P 9,29 %.

Die Phosphorbestimmung wurde nach den Angaben von Michaelis und Gentzken[1]) ausgeführt, durch Glühen der Substanz mit gepulvertem Aetzkalk im Sauerstoffstrom.

Die Substanz wurde in einem Schiffchen mit feingepulvertem Aetzkalk überdeckt und in eine weite Röhre von schwer schmelzbarem Glase geschoben. Vor der Substanz befand sich etwa eine doppelt so lange Schicht gepulverten Kalkes wie hinter derselben und zwar ohne aufgeklopften Kanal. Die Röhre wurde dann ganz allmählich von den beiden

[1]) Ann. d. Chem. 242, 176.

Enden nach der Mitte zu vorschreitend erhitzt und gleichzeitig zuerst ein langsamer Luftstrom, später ein Sauerstoffstrom , so durchgeleitet, dass die Substanz ohne Entzündung und sichtbare Zersetzung verbrannte.

Nach Beendigung der Verbrennung wurde der Kalk in ein Becherglas, welches wenig Wasser enthielt, gebracht und mit reiner concentrirter Salpetersäure gelöst, so dass die Flüssigkeit stark sauer reagirte. Unlösliche Verunreinigungen des Kalkes wurden abfiltrirt. Der in der Lösung enthaltene Phosphor wurde nun nach der gewöhnlichen Methode in pyrophosphorsaures Magnesium $Mg_2P_2O_7$ übergeführt, als solches getrocknet, gewogen und hieraus der Phosphor berechnet.

Der neutrale Ester oder das tertiäre Phenol-O-Tolylphosphinoxyd ist eine zähe, farblose Flüssigkeit, welche über 360° C. unzersetzt siedet. Sie zeigt eine deutliche, bläuliche Fluorescenz, zieht begierig Wasser an und zersetzt sich mit diesem; sie muss daher gut verschlossen aufbewahrt werden.

Durch längeres Kochen mit Wasser spaltet sich der neutrale Ester in Phenol und p-Tolylphosphinsäure.

$$\begin{matrix} C_6H_5O \\ C_6H_5O \end{matrix}\!\!>\!OPC_7H_7 + \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix} = C_7H_7PO(OH)_2 + 2C_6H_5OH.$$

Der Ester wurde mit Wasser längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, und hierauf die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Nachdem das Phenol mit Aether extrahirt war, wurde die Säure mittelst Salzsäure frei gemacht; sie erwies sich als p-Tolylphosphinsäure.

Ueber Einwirkung von 1 Mol. Tolyloxychlorphosphin auf 1 Mol. Phenol.

Die berechneten Mengen von Phenol und Tolyloxychlorphosphin wurden zusammen in ein Fractionskölbchen in der oben angeführten Art gegeben. Das Tolyloxychlorphosphin musste jedoch im Ueberschuss angewandt werden, da sich sonst nebenbei leicht kleine Mengen von dem neutralen Ester bildeten und sich die beiden Ester durch Destillation nicht von einander trennen liessen. Bei gewöhnlicher Temperatur fand auch hier keine Reaction statt. Erst beim Erwärmen des Gemisches entwichen grosse Mengen von Salzsäuregas.

Nachdem die Gasentwickelung beendet war, färbte sich die Flüssigkeit dunkelgelb bis braun und wurde zähe. Das überschüssige Tolyloxychlorphosphin wurde abdestillirt und die hinterbliebene dicke Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterworfen. Auch hier zeigte sich, dass von einer Destillation in luftverdünntem Raume abgesehen werden konnte, da die Flüssigkeit bei gewöhnlichem Druck unzersetzt siedete. Nachdem also bei 280° C. das überschüssige Tolyloxychlorphosphin entfernt war, stieg das Thermometer plötzlich über 360° C., bei welcher Temperatur eine zähe, ölige Flüssigkeit überging, welche beim Erkalten sofort erstarrte. Die Ausbeute ist eine völlig quantitative. Durch nochmalige Destillation wurde die Verbindung ganz rein, namentlich frei von anhaftender Salzsäure erhalten. Die so dargestellte Substanz erwies sich bei der Analyse als das gesuchte Monophenol-O-Tolyloxychlorphosphin.

Analysen:

I. 0,3584 g Substanz ergaben:
0,1949 g AgCl.

II. 0,2473 g Substanz ergaben:
0,1342 g AgCl.

Ber.: Cl 13,21 %. Gef.: Cl 13,45 % und 13,42 %.

Die Chlorbestimmung wurde bei der I. Analyse durch Glühen der Substanz mit Aetzkalk ausgeführt; bei der II. wurde die abgewogene Menge in gewöhnlichem Alkohol unter Zusatz von verdünnter Salpetersäure durch Erwärmen gelöst, das Chlor mit salpetersaurem Silber als Chlorsilber gefällt und berechnet.

Das secundäre O-Tolyloxychlorphosphin ist eine feste, weisse Masse, welche bei 55° C. schmilzt und über 360° C. unter gewöhnlichem Druck unzersetzt siedet. Es nimmt sehr leicht Wasser auf und zerfällt dabei in Phenol und Tolylphosphinsäure.:

$$C_7H_7PO\begin{matrix}Cl\\OC_6H_5\end{matrix} + \begin{matrix}H\cdot OH\\H\cdot OH\end{matrix} =$$
$$C_7H_7PO(OH)_2 + C_6H_5OH + HCl.$$

In Alkohol und Aether ist es löslich, ebenso in Alkalien.

Phenol-O-Tolylphosphinsäure

$$C_7H_7PO\begin{matrix}O\cdot C_6H_5\\OH.\end{matrix}$$

Das Monophenol-O-Tolyloxychlorphosphin wurde hierzu in Ammoniak gelöst. Durch Zusatz von Salzsäure wurde die Phosphinsäure frei gemacht und mit Aether extrahirt. Nachdem der Aether wieder verdunstet war, wurde der Rückstand zur Entfernung der

Salzsäure mehrere Male mit Wasser vorsichtig abgedampft. Es hinterblieb eine zähe, leicht gefärbte Masse, die sich durch ihr Silbersalz als die Phenol-O-Tolylphosphinsäure erwies. Die Säure selbst liess sich nicht in reinem Zustande isoliren.

Das Silbersalz der Phenol-O-Tolylphosphinsäure

$$C_7H_7PO\begin{cases}O \cdot C_6H_5\\ OAg.\end{cases}$$

Die Phenol-O-Tolylphosphinsäure wurde hierzu in Ammoniak gelöst, wodurch sich ihr Ammoniumsalz bildete. Das überschüssige Ammoniak wurde sodann vorsichtig verdampft und das Salz mit einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Silber gefällt. Es entstand ein voluminöser, weisser Niederschlag, welcher abgesaugt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen wurde.

Die Analyse ergab, dass das gesuchte Silbersalz vorlag.

Analysen:

I. 0,1108 g Substanz lieferten:
0,0445 g AgCl.

II. 0,0916 g Substanz lieferten:
0,0372 g AgCl.

Ber.: Ag 30,42 %. Gef.: Ag 30,23 % und 30,56 %.

Das Silbersalz enthält kein Krystallwasser, es ist in kaltem sowie heissem Wasser, in Alkohol und Aether unlöslich.

Zur Analyse wurde das Salz in verdünnter Salpetersäure gelöst. Die freie ausgeschiedene Phenol-O-Tolylphosphinsäure abfiltrirt und das Silber mittelst Salzsäure als Chlorsilber gefällt und berechnet.

In dem

Monophenol-O-Tolyloxychlorphosphin

$$C_7H_7PO\begin{cases}O\cdot C_6H_5\\Cl\end{cases}$$

können nun für das Chloratom andere einwerthige Gruppen ausgetauscht werden, wie z. B.

der Rest des Ammoniaks $-NH_2$,
des Phenylhydrazins $-HN-NHC_6H_5$,
des Piperidins $-NC_5H_{10}$,

so dass das Amid, das Phenylhydrazid und Piperidid der Phenol-O-Tolylphosphinsäure entstehen.

Es ist gelungen, diese Verbindungen in reinem Zustande zu erhalten.

Das Amid $C_7H_7PO\begin{cases}O\cdot C_6H_5\\NH_2.\end{cases}$

Bringt man das Chlorid der Phenol-O-Tolylphosphinsäure mit einer gesättigten Lösung von alkoholischem Ammoniak zusammen, so wirken moleculare Mengen von Ammoniak und von dem Säurechlorid unter heftiger Reaction auf einander ein. Das Chloratom wird durch die Amidogruppe $-NH_2$ ersetzt, Salmiak spaltet sich ab, und es resultirt die neue Verbindung nach der Gleichung:

$$C_7H_7PO\begin{cases}OC_6H_5\\Cl\end{cases} + 2\,NH_3 = C_7H_7PO\begin{cases}OC_6H_5\\NH_2\end{cases} + NH_4Cl.$$

Das Monophenol-O-Tolyloxychlorphosphin wurde hierzu in Aether gelöst und unter Eisabkühlung in kleinen Portionen frisch bereitetes, gesättigtes alkoholisches Ammoniak zugegeben, solange bis noch ein Niederschlag entstand. Unter heftiger Reaction schied sich sofort in grossen Massen Salmiak aus, während das Amid im Aether gelöst blieb. Nach-

dem der Salmiak abgesaugt war, wurde der Aether abdestillirt. Es hinterblieb eine ölige Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten zu schönen radialartigen Gebilden erstarrte. Um das Amid vollständig chlorfrei zu erhalten, also den Salmiak völlig zu entfernen, wurde es mit wenig kaltem Wasser in einer Schale zerrieben, wodurch der Salmiak in Lösung ging und leicht abgesaugt werden konnte. Durch abermaliges Umkrystallisiren und Trocknen auf porösen Thonplatten wurde es in vollkommener Reinheit gewonnen.

Das Amid löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Aether und garnicht in Wasser. Von heisser Natronlauge wird es zersetzt. Es schmilzt bei 115° – 116° C. Bei der Analyse lieferten 0,4200 g Substanz bei 23° C. und 763 mm Barometerstand 22,8 ccm, gleich 0,025603 g Stickstoff. Ber. für N 5,90 %. Gef. N = 6,14 %.

Das Phenylhydrazid

$$C_7H_7PO\begin{cases} O \cdot C_6H_5 \\ HN-NHC_6H_5. \end{cases}$$

Ebenso leicht wie sich das Chloratom in dem Chlorid der Phenol-O-Tolylphosphinsäure durch Ammoniak ersetzen liess, gelang sein Austausch durch den Rest des Phenylhydrazins $HN-NHC_6H_5$. Es treten hierbei 1 Mol. des Chlorides mit 2 Mol. Phenylhydrazin in Wechselwirkung. Die Reaction verläuft folgendermassen:

$$C_7H_7PO\begin{cases} OC_6H_5 \\ Cl \end{cases} + 2\,H_2N-NH\cdot C_6H_5$$

$$= C_7H_7PO\begin{cases} O\cdot C_6H_5 \\ HN \quad NH\cdot C_6H_5 \end{cases} + C_6H_5\cdot HN-NH_2HCl.$$

Zur Darstellung wurde das Chlorid in Aether gelöst und die auf 2 Mol. berechnete Menge von Phenylhydrazin gleichfalls in ätherischer Lösung in

kleinen Portionen unter ständigem Umrühren zugegeben. Der sich sofort abscheidende dicke Niederschlag von salzsaurem Phenylhydrazin wurde abgesaugt und mit Aether gewaschen. Aus dem ätherischen Filtrat schieden sich alsbald feine Nädelchen aus, die sich als die gewünschte Verbindung erwiesen. Nachdem das Hydrazid sich übrigens erst einmal aus dem Aether abgeschieden hatte, war es darin nicht mehr zu lösen. Es wurde auf porösen Thonplatten getrocknet und, um es vollkommen chlorfrei zu erhalten, mit wenig kaltem Wasser in einer Schale zerrieben, wodurch das salzsaure Phenylhydrazin in Lösung ging und von dem Hydrazid nun abgesaugt werden konnte. Es wurde so in tadelloser Reinheit erhalten.

Bei der Analyse lieferten 0,1835 g Substanz bei 23° C. und 762 mm Barometerstand 14 ccm Stickstoff = 0,0158228 g. Ber. für N 8,26 %. Gef. N 8,62 %.

Das Hydrazid krystallisirt in kleinen weissen Nädelchen, welche bei 173° — 174° C. schmelzen. In Alkohol und Alkalien ist es löslich, in kaltem Wasser und Aether hingegen unlöslich.

Das Piperidid $C_7H_7PO\begin{cases}O \cdot C_6H_5\\N \cdot C_5H_{10}\end{cases}$.

Schliesslich wurde das Chloratom des Chlorides der Phenyl-O-Tolylphosphinsäure durch den Rest des Piperidins $-NC_5H_{10}$ ersetzt.

Liess man auch hier 1 Mol. des Chlorides auf 2 Mol. Piperidin einwirken, so verlief die Reaction nach folgender Gleichung:

$$C_7H_7PO\begin{cases}O \cdot C_6H_5\\Cl\end{cases} + 2\,HNC_5H_{10}$$

$$= C_7H_7PO\begin{cases}O \cdot C_6H_5\\NC_5H_{10}\end{cases} + C_5H_{10}NHHCl.$$

Das Monophenol-O-Tolyloxychlorphosphin wurde in wasserfreiem Aether gelöst und die berechnete Menge von Piperidin in ätherischer Lösung in kleinen Portionen hinzugefügt. Bei der Ausführung des Versuchs war es nicht nöthig, das Gemisch durch Eis abzukühlen, da sich beim Verlauf der Reaction nur eine gelinde Erwärmung des Productes bemerkbar machte, während bei der Darstellung des Amids eine heftige Reaction stattfand.

Auch hier schied sich sogleich das salzsaure Piperidin als eine voluminöse weisse Masse aus. Nachdem das Ganze noch einige Zeit lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt worden war, wurde das salzsaure Piperidin abgesaugt und von dem Filtrat der Aether abdestillirt. Es hinterblieb ein gelbes Oel, in welchem kleine Nadeln enthalten waren, die sich aber noch als salzsaures Piperidin erwiesen. Letzteres wurde leicht durch wiederholtes Auflösen des Oels in Aether und Filtration vollkommen entfernt.

Selbst nach monatelangem Stehen, sowohl unter Abkühlung als auch im Vacuum, konnte das Oel nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Bei der Analyse ergaben 0,2344 g Substanz bei einer Temperatur von 14° C. und 772 mm Barometerstand 8,4 ccm oder 0,1004304 g Stickstoff. Ber. für $N = 4{,}44\%$. Gef. $N = 4{,}28\%$.

Einwirkung von Tolyloxychlorphosphin auf Parakresol.

Die Einwirkung des Tolyloxychlorphosphins auf Parakresol verläuft der Theorie nach im Sinne der folgenden zwei Gleichungen:

$$\begin{matrix} C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{OH} \\ C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{OH} \end{matrix} + Cl_2OPC_7H_7 = \begin{matrix} C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{O} \\ C_6H_4\langle{}^{O}_{CH_3} \end{matrix} \rangle OPC_7H_7 + 2\,HCl$$

und

$$C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{OH} + Cl_2OPC_7H_7 = C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{O-ClOPC_7H_7} + HCl.$$

Nach der ersten Gleichung wurde ein neutraler p-Kresolester der Tolylphosphinsäure oder das Di-p-Kresol-O-Tolylphosphinoxyd, nach der zweiten Gleichung das Chlorid des sauren p-Kresolesters der Tolylphosphinsäure oder das Mono-p-Kresol-O-Tolyloxychlorphosphin erhalten.

Das Di-p-Kresol-O-Tolylphosphinoxyd

$$C_7H_7PO\langle{}^{O\cdot C_7H_7}_{O\cdot C_7H_7}$$

Zu der Darstellung war es nicht nöthig, das Tolyloxychlorphosphin im Ueberschuss anzuwenden,

sondern die Erfahrung lehrte, dass die Reaction glatt und immer quantitativ verlief, wenn das Oxychlorphosphin und Parakresol im molekularen Verhältnisse auf einander einwirkten.

Die auf 1 Mol. Tolyloxychlorphosphin und auf 2 Mol. Parakresol berechneten Mengen wurden in ein Fractionskölbchen zusammengegeben. Erst bei mässigem Erhitzen entwich in grossen Strömen und unter Bräunung der Flüssigkeit das Salzsäuregas. Dem Kölbchen wurde wieder eine solche Lage gegeben, dass sein Abflussrohr schräg nach oben gerichtet war, damit es gleich als Rückflusskühler dienen konnte. Nach $^1/_2$stündigem Erhitzen war die Gasentwickelung beendet und die Flüssigkeit dunkel gelbbraun und dickflüssig geworden. Das Reactionsproduct wurde bei gewöhnlichem Druck der fractionirten Destillation unterworfen. Bei den Siedepunkten seiner Componenten gingen manchmal noch einige wenige Tropfen von diesen über, dann aber stieg das Thermometer plötzlich und unter lebhaftem Sieden über 360° C., bei welcher Temperatur eine grünlichgelbe, zähe Flüssigkeit überdestillirte, welche unter keinen Umständen erstarrte. Im Fractionskölbchen blieb an den Wänden ein schwarzer Ueberzug zurück, der nicht weiter untersucht wurde. Die übergegangene Flüssigkeit erwies sich nach nochmaliger Destillation als der neutrale Ester.

Analysen:

I. 0,3377 g Substanz ergaben:
0,8942 g CO_2 und 0,1867 g H_2O.
II. 0,3264 g Substanz ergaben:
0,8666 g CO_2 und 0,1784 g H_2O.
III. 0,8572 g Substanz ergaben:
0,2386 g $Mg_2P_2O_7$ und
1,1321 g Substanz 0,3601 g $Mg_2P_2O_7$.

Ber.:	Proc.	C	72,29.	Gef.:	Proc.	C	72,21, 72,41
„	„	H	5,82.	„	„	H	6,16, 6,09
„	„	P	8,58.	„	„	P	8,92, 8,86.

Die Phosphorbestimmung wurde durch Verbrennen der Substanz mit gepulvertem Aetzkalk nach den Angaben von Michaelis und Gentzken ausgeführt.

Der neutrale Parakresolester ist eine zähe, grünlichgelbe Flüssigkeit, welche über 360° C. unzersetzt siedet. Durch Kochen mit Wasser zersetzt sie sich in Parakresol und p-Tolylphosphinsäure. Der Ester ist in Alkohol und Aether löslich,

Das Mono-Parakresol-O-Tolyloxychlorphosphin

$$C_7H_7PO\begin{cases} O \cdot C_7H_7 \\ Cl. \end{cases}$$

Die auf 1 Mol. p-Kresol und auf 1 Mol. Tolyloxychlorphosphin berechneten Gewichtsmengen wurden nach obiger Weise zusammen in ein Fractionskölbchen gebracht. Um die Bildung von neutralem Ester zu vermeiden, musste jedoch das Tolyloxychlorphosphin in geringem Ueberschuss genommen werden. Bei gewöhnlicher Temperatur fand auch hier keine Reaction statt. Nachdem unter Erhitzen die starke Salzsäuregasentwickelung beendet war, wurde das Product der fractionirten Destillation unterworfen. Bei 270° C. war das überschüssige Tolyloxychlorphosphin abdestillirt. Sodann ging unter zunehmender Bräunung der Masse bei gewöhnlichem Druck und unter lebhaftem Sieden über 360° C. eine zähe, farblose Flüssigkeit über, welche beim Erkalten sogleich erstarrte. Durch mehrmalige Destillation erhielt man die Verbindung ganz rein und von anhaftendem Salzsäuregas völlig frei.

Die weisse Masse hatte sich durch die Analyse als das gesuchte Mono - p - Kresol - O - Tolyloxychlorphosphin erwiesen.

Analysen:

0,4200 g Substanz ergaben:
0,2181 g AgCl.
0,3742 g Substanz ergaben:
0,1881 g AgCl.

Ber.: Proc. Cl 12,65. Gef.: Proc. Cl 12,84 und 12,43.

Zur Chlorbestimmung wurde die abgewogene Substanz in gewöhnlichem Alkohol, unter Zusatz von verdünnter Salpetersäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, das Chlor durch salpetersaures Silber als Chlorsilber gefällt, gewogen und hieraus das Silber berechnet.

Das Mono-p-Kresol-O-Tolyloxychlorphosphin ist eine feste, weisse Masse, welche bei 60° C. schmilzt und unter gewöhnlichem Druck über 360° C. unzersetzt siedet. Es ist in Alkohol, Aether u. s. w. leicht löslich und zersetzt sich mit Wasser in p-Kresol und Tolylphosphinsäure.

Ueber die Einwirkung von Tolyloxychlorphosphin auf die zweiatomigen Phenole.

Das Tolyloxychlorphosphin kann in zweifacher Weise auf die zweiwerthigen Phenole einwirken, wie aus folgenden Gleichungen ersichtlich ist, indem einerseits 1 Mol. Tolyloxychlorphosphin auf 1 Mol. eines zweiwerthigen Phenols

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + Cl_2OPC_7H_7 = C_6H_4\begin{matrix}O\\O\end{matrix}OPC_7H_7 + 2HCl,$$

andererseits 2 Mol. Tolyloxychlorphosphin auf 1 Mol. eines zweiwerthigen Phenols reagiren können.

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}Cl_2OPC_7H_7\\Cl_2OPC_7H_7\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}O & O(Cl)PC_7H_7\\O & O(Cl)PC_7H_7\end{matrix} + 2HCl.$$

Von der Orthoverbindung, dem Brenzcatechin, gelang es beide Verbindungen herzustellen, nicht von der Meta- nnd Paraverbindung, dem Resorcin beziehungsweise dem Hydrochinon.

Als Grund kann angesehen werden, dass die benachbarten Stellungen, sowohl der beiden OH-Gruppen in Brenzcatechin, als auch der beiden Cl-Atome im Tolyloxychlorphosphin Einfluss auf die gegenseitige Einwirkung haben.

Darstellung des neutralen Brenzcatechinesters der Tolylphosphinsäure

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle OPC_7H_7$$

oder das Dibrenzcatechin-O-Tolylphosphinoxyd.

Die nach der ersten Gleichung berechneten Mengen von Brenzcatechin und Tolyloxychlorphosphin wurden nach der früher angeführten Methode zusammen in ein Fractionskölbchen gegeben. Bei gewöhnlicher Temperatur war das Brenzcatechin im Tolyloxychlorphosphin mit röthlicher Farbe ohne jede Reaction löslich. Erst nach mässigem Erwärmen verschwand die Färbung, und Salzsäure begann zu entweichen. Nach etwa einstündigem Erhitzen auf dem Sandbade hatte die Gasentwickelung aufgehört. Die Flüssigkeit hatte sich inzwischen tief braunroth gefärbt und war ganz dickflüssig geworden.

Das Reactionsproduct wurde der fractionirten Destillation und zwar bei gewöhnlichem Druck unterworfen.

Nachdem bei 104° resp. 240°—250° C. noch einige Tropfen Brenzcatechin beziehungsweise Tolyloxychlorphosphin übergegangen waren, stieg das Thermometer plötzlich über 360° C., so dass es entfernt werden musste. Es destillirte eine weisse, ganz zähe Flüssigkeit über, welche die Abflussröhre des Fractionskölbchens zu verstopfen drohte und daher mit einer zweiten Flamme fortwährend erhitzt werden musste. Im Kölbchen blieb als geringer Rückstand eine schwarze Masse zurück.

Nach nochmaligem Fractioniren wurde die Verbindung chlorfrei und ganz rein erhalten; dieselbe ergab sich der Analyse nach als der gesuchte neutrale Ester.

Analysen:

I. 0,3000 g Substanz lieferten:
0,6958 g CO_2 und 0,1275 g H_2O.
II. 0,3372 g Substanz lieferten:
0,7817 g CO_2 und 0,1432 g H_2O.
III. 0,9461 g Substanz lieferten:
0,4198 g $Mg_2P_2O_7$ und
0,7835 g Substanz 0,3488 g $Mg_2P_2O_7$.

Ber.: Proc. C 63,41. Gef.: C 63,25, 63,22
„ „ H 4,47. „ H 4,72, 4,68
„ „ P 12,60. „ P 12,36, 12,40.

Die Ausbeute war fast quantitativ. Der neutrale Ester ist eine zähe, fluorescirende Flüssigkeit, welche nach längerem Stehen zu einer weissen Masse erstarrt, die bei 81° C. schmilzt und bei gewöhnlichem Druck über 360° C. unzersetzt siedet. Mit Wasser zersetzt sich der Ester.

Das Di-Brenzcatechin-O-Tolyloxychlorphosphin.

Diese Verbindung musste nach der zweiten der angegebenen Gleichungen entstehen. Es wurden daher die auf 1 Mol. Brenzcatechin und die auf 2 Mol. Tolyloxychlorphosphin berechneten Mengen in ein Fractionskölbchen gegeben. Jedoch wurde das Tolyloxychlorphosphin in geringem Ueberschuss angewandt, da sonst nebenher leicht geringe Mengen von dem neutralen Ester entstehen konnten. Das Brenzcatechin löste sich bei gewöhnlicher Temperatur im Tolyloxychlorphosphin ohne weitere Reaction mit röthlicher Farbe auf. Bei mässigem Erwärmen verschwand diese Färbung wieder, und in grossen Mengen begann Salzsäuregas sich zu entwickeln. Nachdem durch längeres Erhitzen fast sämmtliches

Salzsäuregas entfernt war, nahm die Flüssigkeit eine dunkel gelbbraune Farbe an und war syrupartig geworden.

Das Product wurde nun der fractionirten Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen. Nach Abdestilliren des überschüssigen Tolyloxychlorphosphins stieg das Thermometer schnell über 360° C., und eine zähe, weisse Flüssigkeit ging über. Im Kölbchen hinterblieb ein an den Wänden haftender dünner, schwarzer Ueberzug als Rückstand.

Nach abermaliger Destillation wurde die Verbindung ganz rein erhalten. Die Reaction war nahezu quantitativ verlaufen.

Analysen:

0,4699 g Substanz ergaben:
0,2987 g AgCl und
0,3740 g Substanz 0,2341 g AgCl.

Ber.: Proc. Cl 15,60. Gef.: Proc. Cl 15,72 und 15,48.

Das Di-Brenzcatechin-O-Tolyloxychlorphosphin ist eine farblose, zähe Flüssigkeit, welche nach längerem Stehen erstarrte. Bei gewöhnlichem Druck siedet sie unzersetzt über 360° C.

Das Chlorid wird durch Wasser unter Salzsäuregasentwickelung in Brenzcatechin und Tolylphosphinsäure zersetzt.

Die Einwirkung von Tolyloxychlorphosphin auf die Meta- und Paraverbindung, das Resorcin und Hydrochinon, führte zu keinem Ergebniss.

Das Tolyloxychlorphosphin wirkte allerdings auf Resorcin und Hydrochinon in der Wärme unter Entweichen von Salzsäuregas ein, jedoch war die

Gasentwickelung lange nicht so energisch, wir bei dem Brenzcatechin. Ein reines Product konnte nie erhalten werden.

Die Versuche wurden nach den verschiedensten Richtungen hin angestellt.

Zuerst wurden die Substanzen in molekularem Verhältniss zusammengebracht und erhitzt. Nachdem die Gasentwickelung beendet war, wurde die Flüssigkeit der fractionirten Destillation zunächst bei gewöhnlichem Druck unterworfen, wobei sie unter starkem Aufblähen und Braunfärbung vollkommen im Fractionskolben erstarrte und bei weiterem Erhitzen schliesslich zu einer porösen, schwarzen Masse verkohlte. Es destillirte nichts über. Sodann wurde die Reaction in luftverdünntem Raume vorgenommen, aber auch hier war das Resultat das nämliche.

Nun wurde das Tolyloxychlorphosphin in der doppelten, dann in der vier- sowie fünf- und schliesslich in der zehnfachen Menge angewandt. Ausserdem wurde das Gemisch, damit die Einwirkung energisch und vollkommen erfolgen konnte, zwölf Stunden und darüber auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt. Nachdem die Salzsäuregasentwickelung beendet war, wurden die einzelnen Producte der fractionirten Destillation, sowohl bei gewöhnlichem Druck, als auch in luftverdünntem Raume unterworfen. Sobald das überschüssige Tolyloxychlorphosphin abdestillirt war, erstarrte die Flüssigkeit immer unter Braunfärbung und heftigem Aufblähen vollkommen glasig und verkohlte schliesslich zu einer porösen, schwarzen Masse.

Während der ganzen Destillation war nach dem Tolyloxychlorphosphin nichts mehr übergegangen.

Der noch nicht verkohlte Inhalt eines Fractionskölbchens wurde durch Zerschlagen desselben im Mörser fein zerrieben und in Lösung zu bringen

gesucht. In Aether und heissem Alkohol löste sich das Pulver nicht auf. In heissem Wasser schmolz die Substanz. Durch Kochen mit Natronlauge löste sie sich völlig auf. An der Luft war keine Veränderung wahrzunehmen.

Die Analysen konnten unter diesen Umständen auch keinen Aufschluss über die entstandenen Producte ergeben.

Ueber Versuche zur Darstellung eines Tolylmethylketons und eines Tolylaldehyds.

Wie sich die Tolylphosphinsäure durch Erhitzen in Toluol und Metaphosphorsäure

$$C_7H_7PO(OH)_2 = C_7H_8 + HPO_3$$

spaltet, so konnte einerseits durch Erhitzen eines Salzes der Tolylphosphinsäure mit dem entsprechenden Salz der Essigsäure ein Tolylmethylketon, z. B.:

$$C_7H_7PO_3Na_2 + CH_3COONa = Na_3PO_4 + C_7H_7 - CO - CH_3$$

andererseits mit dem entsprechenden Salz der Ameisensäure ein Tolylaldehyd, z. B.:

$$C_7H_7PO_3Na_2 + HCOONa = Na_3PO_4 + C_7H_7 - HCO$$

entstehen.

Der Versuch ergab jedoch, dass die Spaltung nicht in dem gewünschten Sinne verlief.

Bei der Einwirkung von tolylphosphinsaurem Natrium auf essigsaures Natrium wurde Toluol und Aceton, auf ameisensaures Natrium nur Toluol erhalten.

Von den Salzen der Tolylphosphinsäure, welche Paneck[1]) in seinen Arbeiten dargestellt hatte, konnte zu diesem Zweck keins verwendet werden, da die meisten derselben saure Salze sind.

---

[1]) Ann. d. Chem. 212, 204.

Ich stellte desshalb für meine Zwecke das neutrale Natrium- und Bleisalz her und zwar in folgender Weise:

Das neutrale Natriumsalz der Tolylphosphinsäure

$C_7H_7PO_3Na_2$.

Zu der wässerigen Lösung der Tolylphosphinsäure, welche nach den Angaben von Paneck [1]) hergestellt war, wurde die berechnete Menge einer titrirten Natronlauge hinzugefügt. Da das Salz nicht auskrystallisirte, wurde die Lösung zur Trockene eingedampft. Es hinterblieb eine weisse, zähe Masse, welche sich nach langem Erhitzen auf dem Wasserbade, besser noch im Trockenschrank, zu einem feinen, weissen Pulver zerreiben liess.

Das neutrale Natriumsalz ist stark hygroskopisch und in kaltem sowie heissem Wasser sehr leicht löslich.

Das saure Bleisalz der Tolylphosphinsäure

$\left(C_7H_7PO\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\right)_2Pb$.

Das saure Salz wurde wider Erwarten bei Versuchen das neutrale darzustellen erhalten.

Die freie Tolylphosphinsäure wurde nämlich in Wasser gelöst und mit gewöhnlichem Ammoniak stark alkalisch gemacht. Nachdem das überschüssige Ammoniak abgedampft war, wurde das Salz durch eine wässerige Lösung von essigsaurem Blei gefällt. Der käsige, weisse Niederschlag wurde abgesaugt und gut ausgewaschen.

[1]) Ann. d. Chem. 212, 204.

Der Bleigehalt berechnet sich:

für das neutrale Salz zu 54,78 % Pb,
für das saure Salz zu . . 37,59 % Pb,
und die Analyse ergab . 37,85 % Pb

denn — 0,5226 g Substanz lieferten 0,2896 g $PbSO_4$.

Es war also zweifellos, dass sich das saure Salz gebildet hatte. Augenscheinlich war beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung so viel Ammoniak entwichen, dass das saure Ammoniumsalz der Tolylphosphinsäure entstanden war, aus dem sich dann nur das saure Bleisalz bilden konnte.

Direct wurde das saure Bleisalz aus der wässerigen Lösung der Tolylphosphinsäure durch Fällung mit Bleiacetat erhalten.

Das neutrale Bleisalz der Tolylphosphinsäure

$C_7H_7PO_3Pb$.

Um nun mit Sicherheit das neutrale Salz zu erhalten, wurde das neutrale Natriumsalz der Tolylphosphinsäure in Wasser gelöst und hierzu die klare Lösung von essigsaurem Blei gegeben. Sofort schied sich ein voluminöser weisser Niederschlag aus, welcher abgesaugt und gut gewaschen wurde.

Zur Analyse wurde das Bleisalz in gewöhnlichem Alkohol unter Zusatz von verdünnter Salpetersäure gelöst und soviel verdünnte Schwefelsäure zugegeben, bis das ganze Blei als schwefelsaures Blei gefällt war. Nachdem das Bleisulfat getrocknet und vorsichtig geglüht war, ergaben die Analysen für das neutrale Bleisalz der Tolylphosphinsäure stimmende Zahlen.

Analysen:

0,5783 g Substanz lieferten:
0,4661 g $PbSO_4$ und 0,4261 g Substanz
0,3430 g $PbSO_4$.

Ber.: Proc. Pb 54,78. Gef.: Proc. Pb 55,03 und 54,98.

Das neutrale Bleisalz ist in heissem sowie kaltem Wasser unlöslich.

Es wurden zunächst Versuche mit dem neutralen Natriumsalz angestellt.

Die berechneten Mengen von dem gut getrockneten Natriumsalz der Tolylphosphinsäure und dem wasserfreien Natriumsalz der Essigsäure wurden in einem Schüttelcylinder innig gemischt und dann in eine an einem Ende zugeschmolzene Röhre von schwer schmelzbarem Glase gegeben. Das offene Ende der Röhre wurde durch einen Gummistopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein nach unten gebogenes Abzugsrohr hindurch ging, welches in eine Vorlage mündete.

Das Rohr wurde in einen Verbrennungsofen gelegt und die Substanz von hinterem Ende her gelinde, zuletzt stark erhitzt. Bald entwickelte sich ein dicker, gelblicher Dampf, welcher sich in der mit Eis abgekühlten Vorlage zu einer bräunlichen aromatisch riechenden Flüssigkeit verdichtete. In der Verbrennungsröhre hinterblieb Kohle. Die aufgefangene Flüssigkeit wurde der fractionirten Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen.

Es wurden zwei Destillate erhalten. Das erste, eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, ging bei 55—60° C., das zweite, ebenfalls farblos, bei 110° C. über.

Die erste Fraction erwies sich durch ihren Siedepunkt, ihren Geruch sowie durch die Jodoform-Reaction als Aceton, die zweite als Toluol, da sie durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu Benzoësäure oxydirt werden konnte, die bei 119° — 120° C. schmolz.

Demnach war die Reaction nicht nach der Gleichung:

$$C_7H_7PO_3Na_2 + CH_3COONa = Na_3PO_4 + C_7H_7 - CO - CH_3$$

verlaufen, sondern es musste sich aus 2 Mol. des essigsauren Natriums Aceton und aus dem Tolyl-Rest C_7H_7 durch weitere Zersetzung der vorhandenen Substanzen Toluol gebildet haben.

Die Versuche wurden wiederholt ausgeführt und die Salze in verschiedenen molecularen Verhältnissen gemischt; jedoch blieb das Ergebniss stets dasselbe.

Bei einer weiteren Untersuchung wurde nun das im Wasser unlösliche Bleisalz der Tolylphosphinsäure verwendet.

Die Reaction konnte dann nach folgender Gleichung erfolgen:

$$2\,C_7H_7PO_3Pb + \begin{matrix} CH_3COO \\ CH_3COO \end{matrix}\!\!>\!Pb = Pb_3(PO_4)_2 + 2\,(C_7H_7 - CO - CH_3).$$

Bevor die beiden Bleisalze, das tolylphosphinsaure Blei und das dem entsprechende essigsaure Blei, gemischt wurden, waren sie einige Stunden lang im Trockenschrank auf 120° C. erhitzt und sämmtliche Apparate sorgfältig getrocknet worden, um die Gegenwart von Wasser sicher auszuschliessen, welches sonst die Entstehung von Toluol begünstigen würde.

Es wurde nun in der oben besprochenen Weise verfahren. Nachdem sich die dicken Dämpfe in der Vorlage condensirt hatten, wurde die bräunliche

Flüssigkeit fractionirt. Als Resultat wurde wieder Toluol und Aceton erhalten.

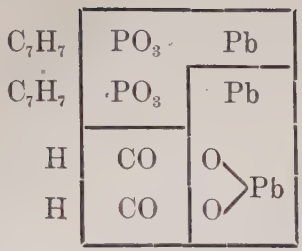
Danach ist als festgestellt anzusehen, dass durch Wechselwirkung von aromatischen Phosphinsäuren mit essigsauren Salzen keine gemischten aromatischen Ketone entstehen.

Um zu untersuchen, ob etwa gemischte aromatische Aldehyde entstehen würden brachte ich jetzt die Bleisalze der Tolylphosphinsäure und Ameisensäure in den nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_7H_7PO_3Pb \\ C_7H_7PO_3Pb \end{matrix} + \begin{matrix} HCOO \\ HCOO \end{matrix}\!\!>\!Pb$$
$$= Pb_3(PO_4)_2 + 2(C_7H_7 - CHO)$$

berechneten Mengen getrocknet sowie innig gemischt in ein Glasrohr und erhitzte dies gerade so wie oben angegeben.

Es entwickelte sich auch hierbei ein dicker gelber Dampf, welcher sich in der mit Eis abgekühlten Vorlage zu einer röthlichen Flüssigkeit verdichtete. Diese wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Bei 110° C. ging eine farblose Flüssigkeit über, welche sich schon dem Geruch nach als Toluol erwies, wie auch durch seine Ueberführung in Benzoësäure. Nach der angeführten Gleichung war also die Reaction nicht verlaufen. Da sich Toluol gebildet hatte, war die Umsetzung wahrscheinlich der Art gewesen, dass sich die beiden Wasserstoffatome aus dem ameisensauren Blei mit dem Tolylrest zu Toluol vereinigt, und sich ausserdem Kohlenoxyd, metaphosphorsaures Blei und Bleioxyd gebildet hatten. Letztere beiden Salze konnten zusammen orthophosphorsaures Blei ergeben.



$$= 2\,C_7H_8 + 2\,CO + \underbrace{Pb\,(PO_3)_2 + 2\,PbO}_{Pb_3\,(PO_4)_2.}$$

Wiederholte Versuche haben zu keinem anderen Resultat geführt.

Cyan- und Rhodanverbindungen des Tolyl- und Phenylchlorphosphins.

Tolylcyanphosphin
$C_7H_7P(CN)_2$.

Eine Cyanverbindung des Phosphors, der Dreifachcyanphosphor $P(CN)_3$, wurde zuerst von Hübner auf Werhane [1]) dargestellt. Sie liessen Phosphortrichlorid auf Cyansilber im zugeschmolzenen Rohre bei einer Temperatur von 120°—140° C. auf einander einwirken:

$$PCl_3 + 3\,AgCN = P(CN)_3 + 3\,AgCl.$$

Das Reactionsproduct wurde mittelst Chloroform in eine Retorte gespült und das Chloroform sodann wieder verdunstet. Beim Erhitzen auf 190° C. im Oelbade sublimirte der Cyanphosphor in langen, weissen Nadeln oder sechsflächigen Tafeln.

Wie die drei Chloratome im Phosphortrichlorid durch drei Cyangruppen ersetzt sind, wurden jetzt ähnliche Versuche mit dem Tolylchlorphosphin $C_7H_7PCl_2$ angestellt.

Die nach der Gleichung

$$C_7H_7PCl_2 + 2\,AgCN = C_7H_7P(CN)_2 + 2\,AgCl$$

berechneten Mengen von Tolylchlorphosphin und völlig trockenem Cyansilber wurden mit wenig voll-

[1]) Ann. d. Chem. 128, 254.

kommen wasserfreiem Chloroform in eine weite Röhre von schwer schmelzbarem Glase gegeben und dieselbe dann 10 Stunden auf 120°—130° im Schiessofen erhitzt.

Nach dem Erkalten zeigte sich, dass keine Einwirkung stattgefunden hatte.

Bei weiteren Versuchen wurde das Gemisch höher, schliesslich bis auf 190° erhitzt.

Der Inhalt hatte sich jetzt verändert, er war schwarz geworden, beim Oeffnen der Röhre aber kein Druck wahrzunehmen. Die schwarze Masse wurde mit Chloroform aus der Röhre gespült und in einen Kolben filtrirt.

Nachdem das Chloroform abdestillirt war, hinterblieb eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche der fractionirten Destillation in luftverdünntem Raume unterworfen wurde. Bei 140°—150° C. und unter einem Druck von 10 mm ging eine hellgelbe Flüssigkeit über. Der Rest erstarrte schliesslich unter lebhaftem Aufschäumen zu einer porösen, schwarzen Masse. Die übergegangene Flüssigkeit erwies sich bei genauer Untersuchung als unverändertes Tolylchlorphosphin, und zwar wurde ungefähr die gleiche Menge, wie zum Versuche angewandt war, zurückerhalten.

Demnach hatten das Tolylchlorphosphin und das Cyansilber auf einander nicht eingewirkt. Ein noch höheres Erhitzen führte ebenfalls zu keinem Ergebniss.

Die Schwarzfärbung der Masse in der Schiessröhre konnte möglicherweise von Zersetzungsproducten des Chloroforms herrühren. Ich wandte daher bei anderen Versuchen statt des Chloroforms wasserfreies Benzol an.

Nach dem Erhitzen des Gemisches bis auf 180° C. wurde der schwarze Inhalt der Röhre mit Benzol ausgespült, filtrirt und das Benzol abdestillirt.

Das zurückbleibende dunkle Oel wurde nun der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen, die gewünschte Cyanverbindung jedoch auch so nicht erhalten.

Von einem Erhitzen im Rohre wurde nun abgesehen, und die molekularen Mengen von trockenem Cyansilber im Ueberschuss und Tolylchlorphosphin im Erlenmeyer'schen Kölbchen mit einem durch Chlorcalciumrohr verschlossenen Steigerohr im Oelbade auf 150° C. erhitzt.

Schon nach geringem Erwärmen wurde das Cyansilber gelb gefärbt. Damit die Einwirkung vollständig vor sich gehen konnte, wurde das Gemisch öfters mit einem Glasstabe durchgeknetet. Nach 3stündigem Erhitzen hatte das Cyansilber eine braune Färbung angenommen und wurde dann nach dem Erkalten verschiedene Male mit Aether extrahirt. Der Aether wurde soweit wie möglich abdestillirt und das zurückbleibende Oel, welches stark nach Blausäure roch, der fractionirten Destillation unterworfen. Zwischen 140° und 150° C. bei einem Druck von 50 mm ging eine zähe, gelbe Flüssigkeit über, welche eine starke Cyanreaction zeigte. Bei weiterem Erhitzen erstarrte der Rückstand im Kolben zu einer braunen Masse. Die übergegangene Flüssigkeit ergab nach nochmaliger Destillation bei den Analysen:

I. 0,2369 g Substanz lieferten bei einer Temperatur von 12° C. und einem Barometerstande von 774 mm 30,6 ccm = 0,37003968 g Stickstoff.

II. 0,2170 g Substanz lieferten bei einer Temperatur von 13° C. und einem Barometerstand von 770 mm 28,4 ccm = 0,3401411 g Stickstoff.

Ber. für N = 16,09 %. Gef. N = 15,62 % und 15,67 %.

Die Cyanverbindung, das Tolylcyanphosphin $C_7H_7P(CN)_2$, ist eine hellgelbe, dicke Flüssigkeit, welche nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Sie ist in kaltem sowie heissem Wasser nur sehr wenig löslich und zersetzt sich auf Zusatz von Alkalien. Sie siedet zwischen 140°—150° C. bei einem Druck von 50 mm.

Leitete man in das Tolylcyanphosphin einen langsamen Strom völlig trockenen Chlorgases ein, und zwar in der Weise, dass das Gas anfangs nur die Oberfläche berührte, so erwärmte sich die Flüssigkeit derart, dass sie zur Abkühlung in Eiswasser gestellt werden musste. Allmählich bräunte sie sich und wurde immer zäher, schliesslich fest.

Es entstand hier wahrscheinlich das Tolylcyanphosphinchlorid $C_7H_7P(CN)_2Cl_2$. Da jedoch der Körper an der Luft sogleich zerfloss und sich zersetzte, musste von einer näheren Untersuchung und von einer Analyse Abstand genommen werden. Dass der feste Körper wirklich eine Cyanverbindung war, konnte leicht durch die charakteristische Berliner-Blau-Reaction nachgewiesen werden. Ein Versuch, das so unbeständige Chlorid in das entsprechende Oxyd überzuführen, gelang nicht.

Wie sich nämlich das feste Tolyltetrachlorphosphin $C_7H_7PCl_4$ durch Oxydation leicht in das flüssige Tolyloxychlorphosphin $C_7H_7POCl_2$ überführen liess, so müsste sich, wenn der feste Körper das Chlorid des Tolylcyanphosphins $C_7H_7P(CN)_2Cl_2$ in der That wäre, dieses durch Austausch der beiden Chloratome gegen Sauerstoff in die Oxyverbindung $C_7H_7P(CN)_2O$ umsetzen lassen.

Durch Einleiten von trockenem Schwefeldioxyd in das feste Chlorid löste sich dieses zwar auf, aber die weitere Untersuchung zeigte, dass sich eine einheitliche Verbindung nicht gebildet hatte.

Tolylrhodanphosphin.

$C_7H_7P(SCN)_2$.

Eine Rhodanverbindung des Phosphors, der dreifach Rhodanphosphor $P(SCN)_3$, wurde zuerst von Miquel[1]) dargestellt. Er liess 1 Theil Phosphortrichlorid auf 5 Theile Rhodanblei mit ebensoviel Sand vermengt, auf einander einwirken und unterwarf das erhaltene Product der Destillation. Miquel erhielt so eine Flüssigkeit von oben angegebener Zusammensetzung, welche bei —20° C. noch nicht erstarrte und bei 220° C. siedete.

Wie Miquel vom Phosphortrichlorid ausging, so brachte ich Tolylchlorphosphin $C_7H_7PCl_2$ in Anwendung, um durch Austausch der beiden Chloratome gegen Rhodangruppen zu einem Rhodanphosphor mit aromatischem Radikal zu gelangen.

Zuerst wurden die Versuche ähnlich wie bei der ersten Darstellung des Tolylcyanphosphins, durch Erhitzen von Rhodansilber und Tolylchlorphosphin in einer zugeschmolzenen Röhre angestellt. Da jedoch so keine Resultate erzielt wurden, brachte ich auch hier die nach der Gleichung

$$C_7H_7PCl_2 + 2Ag(SCN) = C_7H_7P(SCN)_2 + 2AgCl$$

berechneten Mengen von ganz trockenem Rhodansilber und Tolylchlorphosphin in einen Erlenmeyer'schen Kolben mit einem durch Chlorcalciumrohr verschlossenen Steigerohr zusammen.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur veränderte sich das Rhodansilber, es wurde gelb und bei gelindem Erwärmen bräunlich, ein Zeichen, dass eine Reaction eingetreten sein musste.

Nachdem das Ganze noch 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und mit einem Glasstabe

[1]) Ann. chim. phys. 11, 349.

öfter umgerührt worden war, wurde das Reactionsproduct mit wasserfreiem Aether ausgeschüttelt und filtrirt. Beim Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine dicke, röthliche Flüssigkeit, welche mit Eisenchlorid die charakteristische Rhodanfärbung zeigte.

Da die Flüssigkeit nicht erstarrte, wurde sie der fractionirten Destillation in luftverdünntem Raume unterworfen. Bei 237° — 240° C. unter einem Druck von 40 mm ging eine röthlichgelbe, zähe Flüssigkeit über, welche sich als fast reines Tolylrhodanphosphin $C_7H_7P(SCN)_2$ erwies.

Der Rückstand blähte sich bei weiterem Erhitzen auf und verkohlte schliesslich.

Das Destillat war vollkommen chlorfrei.

Analysen:

0,2956 g Substanz lieferten bei 15° C. und einem Barometerstand von 766 mm 27,2 ccm = 0,32114224 g N.

0,2666 g Substanz lieferten bei 14° C. und einem Barometerstand von 764 mm 24,75 ccm = 0,292770225 g N.

0,2481 g Substanz lieferten bei 13° C. und einem Barometerstand von 769 mm 22,4 ccm = 0,26828032 g N.

0,2975 g Substanz lieferten 0,5904 g $BaSO_4$;
für N Ber. Proc. 11,76. Gef. Proc. 10,86,
10,98,
10,81.
für S Ber. Proc. 26,89. Gef. Proc. 27,27.

Das Tolylrhodanphosphin ist eine röthlichgelbe Flüssigkeit, welche bei 237° — 240° C. unter einem Druck von 40 mm siedet und nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Sie ist sehr flüchtig und bedeckt Glaswände und Korke mit einem dunkelrothen Ueberzug. In der Gasflamme bläht sie sich auf, eine Eigenschaft, die viele Rhodanverbindungen

zeigen. Sie ist gegen kaltes Wasser sehr beständig, löst sich aber in heissem Wasser sowie in Alkalien etwas auf.

Der Versuch, durch Anlagerung von 2 Chloratomen an das Tolylrhodanphoshin ein Chlorid $C_7H_7P(SCN)_2Cl_2$ zu erhalten, misslang. Die Reaction verlief in ganz anderem Sinne. In das Rhodanid wurde ein langsamer Strom von trockenem Chlorgas unter Eisabkühlung geleitet. Die Flüssigkeit erwärmte sich, und an ihrer Oberfläche bildeten sich weisse Nebel. Unter Schwefelausscheidung wurde das zähe Rhodanid ganz dünnflüssig und nahm eine dunklere Färbung an; es hatte sich offenbar zersetzt, da auch Rhodan nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Beim Behandeln des Productes mit Wasser krystallisirte aus dem Filtrat Tolylphosphinsäure in weissen Nadeln aus. Die Reaction war also wahrscheinlich so verlaufen, dass sich nach der Gleichung

$$C_7H_7P(SCN)_2 + 6\,Cl = C_7H_7PCl_4 + S_2 + 2\,CNCl$$

Tolyltetrachlorphosphin, freier Schwefel, nebenher Chlorschwefel und Chlorcyan gebildet hatten.

Phenylcyanphosphin

$C_6H_5P(CN)_2$.

Die nach der Gleichung

$$C_6H_5PCl_2 + 2\,AgCN = C_6H_5P(CN)_2 + 2\,AgCl$$

berechneten Mengen von Phenylchlorphosphin und Cyansilber, letzteres im Ueberschuss von 1—2 g, wurden in einen Erlenmeyer'schen Kolben gegeben. Nach kurzer Zeit fand schon bei gewöhnlicher Temperatur eine energische Reaction statt, welche sich durch die bedeutende Wärmeentwickelung sowie durch die Bildung von weissen Dämpfen bemerkbar

machte. Das Cyansilber hatte eine bräunliche Farbe angenommen. Nachdem das Gemisch öfter tüchtig durchgeschüttelt und im Oelbade auf 150° 3 Stunden erhitzt worden war, wurde es mit Aether so lange extrahirt und filtrirt, bis der Aether keine Färbung mehr zeigte. Der Aether wurde abdestillirt und der Rückstand, ein röthlichgelbes, dickflüssiges Oel, der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen. Von 140° C. ab unter einem Druck von 20 mm ging eine fast farblose Flüssigkeit über, welche sich durch die Analyse als das gesuchte Cyanid erwies; es wurde in vollständiger Reinheit mit quantitativer Ausbeute erhalten.

Analyse:

0,4985 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 13° C. und einem Druck von 770 mm 72,3 ccm = 0,86592264 g oder 17,37 % Stickstoff, berechnet waren 17,50 % N.

Das Cyanid ist eine leicht gefärbte, zähe Flüssigkeit, welche constant bei 144°—145° C. unter einem Druck von 20 mm unzersetzt siedet. Sie ist gegen Wasser sehr beständig, löst sich aber in Alkalien.

In das frisch bereitete Phenylcyanphosphin wurde ein langsamer Strom von völlig trockenem Chlorgas unter Eisabkühlung, anfangs auf die Oberfläche, geleitet. Es bildeten sich sofort weisse Nebel, welche wieder verschwanden, nachdem die Flüssigkeit ganz zähe geworden war und eine rothbraune Farbe angenommen hatte.

Bei weiterem Einleiten von Chlor in die zähe Masse erstarrte diese vollkommen, wurde fest und trocken. Sie hatte ein ähnliches Aussehen, wie das Phenyltetrachlorphosphin, nur statt der schönen hellgelben eine bräunliche Farbe. Es war hier wahrscheinlich durch Anlagerung von Chlor das Phenyl-

cyanphosphinchlorid entstanden. Jedoch konnte das Produet nicht näher untersucht werden, da es an der Luft sofort zerfloss.

Ein Versuch, diesen unbeständigen Körper in das entsprechende Oxyd überzuführen, lieferte kein günstigeres Resultat.

Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die feste Masse löste sich diese zwar auf, aber nach einer Destillation der Flüssigkeit erwies sich das Destillat bei genauerer Untersuchung nicht als das erstrebte Oxyd, die Verbindung enthielt sowohl Cyan als Chlor. Die Analysen boten keinen Aufschluss.

Phenylrhodanphosphin

$C_6H_5P(SCN)_2$.

Auch hier wurde vom Phenylchlorphosphin $C_6H_5PCl_2$ ausgegangen.

Die nach der Gleichung

$$C_6H_5PCl_2 + 2\,Ag(SCN) = C_6H_5P(SCN)_2 + 2\,AgCl$$

berechneten Mengen von Phenylchlorphosphin und Rhodansilber wurden in einem Erlenmeyer'schen Kolben gerade so wie bei der Darstellung des Tolylrhodanphosphins erhitzt. Das erhaltene Oel wurde in luftverdünntem Raume fractionirt.

Nach nochmaliger Destillation erwies es sich als völlig rein. Bei der Analyse ergaben:

0,1947 g Substanz bei einem Druck von 769 mm und bei einer Temperatur von 13° C. 20,2 ccm Stickstoff = 12,37 %, während berechnet waren 12,50 % N.

0,2293 g Substanz lieferten 0,4834 g $BaSO_4$

für S Ber. 28,57 %. Gef. 28,96 %.

Das Phenylrhodanphosphin ist eine gelbe, zähe Flüssigkeit, welche bei 205° — 207° C. und einem Druck von 20 mm constant siedet.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landesuniversität zu Rostock angefertigt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis für seine Unterstützung bei meiner Arbeit sowie für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen und Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.